

# 単相および多相組織における結晶粒成長シミュレーションとその組織安定性に関する研究

著者	大沼 郁雄
号	1948
発行年	2000
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/10755">http://hdl.handle.net/10097/10755</a>

氏 名	おお ぬま いく お 大 沼 郁 雄
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成 12 年 10 月 11 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 2 項
最 終 学 歴	平成 5 年 3 月 東北大学大学院工学研究科材料物性学専攻前期課程 修了
学 位 論 文 題 目	单相および多相組織における結晶粒成長のシミュレーションと その組織安定性に関する研究
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 石田 清仁 東北大学教授 渡邊 龍三 東北大学教授 渡邊 忠雄

## 論文内容要旨

### 第 1 章 緒 言

金属・材料の多結晶体では、結晶粒径や組織形態を制御することにより材料の力学特性や物理的性質を大幅に向上させることができる。例えば、組織の微細化は、それにより材料の強度と延性を同時に改善できるため、材料強化法の中では最も基礎的かつ信頼性のある方法である。そのために、微細析出物の分散や、組織の多相化による結晶粒成長の抑制が図られている。また、圧延材の 1 次再結晶後に異常粒成長 (2 次再結晶) が生じることがあるが、この現象は方向性珪素鋼板の組織制御に利用されている。このように、多結晶材料の組織を制御することにより、材料に多彩な性質を賦与できるので、結晶粒成長のメカニズムの解明は非常に重要であり、その研究は理論および実験の両分野において、古くから盛んに行われてきている。

近年、コンピュータの発達にともない様々な分野で計算機支援による材料研究が行われている。特に、コンピュータを用いたシミュレーションは、実際に試行することが困難な現象の模擬実験として非常に有効であり、例えば、分散組織における結晶粒成長は、微細かつ少量の分散粒子についての定量的実験が困難であるため、結晶粒成長の挙動および組織形態の詳しい解析には、コンピュータによるシミュレーションが非常に有効な手段と成り得るものと考えられる。

本研究では、Potts モデルを改良して、单相組織における基礎的な粒成長挙動 (第 2 章)、分散粒子による結晶粒界のピン止め効果を考慮した分散組織の粒成長 (第 3 章)、2 相混合組織における組織形態の安定性を考慮した粒径の相関式の導出 (第 4 章)、さらに異常粒成長についてコンピュータ・シミュレーション (第 5 章) を行い、これらの結晶粒成長現象を統一的に解明することを目的とした。

### 第 2 章 单相組織における結晶粒成長

本章では、結晶粒成長現象の中で最も基礎的な单相組織における正常粒成長のシミュレーションを行い、得られた結果を理論と対比することにより、(a)モデルの妥当性と(b)正常粒成長のメカニズムについて検討した。

正六角形のセルを配列した 2 次元 Potts モデルを用いてシミュレーションを行った。結晶方位に対応する 1 から  $Q$  の方位番号をセルに割り当てて、結晶粒を再現する。シミュレーションではパラメータと

して、エネルギーを及ぼす相互作用範囲 $k$ ，方位番号の最大値 $Q$ ，2次元配列のサイズ $L^2$ および温度変数 $T$ を導入し，それぞれのパラメータが結晶粒成長に及ぼす影響を検討して，モデルの検証およびパラメータの適正値を決定するとともに，単相組織における結晶粒成長のメカニズムを考察した．

図1は単相組織における結晶粒成長の一例である．シミュレーションの結果，上記パラメータの値に依存せず，2乗則成長 $\bar{R}^2 - \bar{R}_0^2 = 2k_g \cdot t$ ，および，規格化された結晶粒径の分布が時間に依存しない，すなわち，スケーリング則が成立することが分かった．これらの結果に基づき，シミュレーションが単相組織における正常粒成長の基本的な性質を満たしていることを確認した．

個々のパラメータの影響を調べた結果，相互作用範囲 $k$ は粒界移動の駆動力に対応するとともに，セルの形状を反映した結晶粒界の異方性を補正する効果を有することが分かった．方位番号の $Q$ 値は500を境にして，大きい場合には結晶粒は粒界移動のみを素過程として成長するが，小さい場合には同一方位の結晶粒の合体による粗大化が加わるため，成長速度が増加する．また，粒径分布は，図2に示すように $Q$ 値が小さい場合にはLouatの分布関数に，大きい場合にはHillertの分布関数にほぼ一致することが明らかになった．配列のサイズ $L^2$ は，基本的に粒成長には全く影響を与えないが， $L=100, 200$ および400のいずれの条件でも，粗大化が進行して結晶粒の数が少なくなると，2乗則成長からの偏倚が現れるため，平均粒径の適切な上限を考慮しなければならない．粒界移動の活性化状態を考慮して温度変数 $T$ を導入した結果，成長速度定数 $k_g$ とアレニウスの関係が成り立つことから，温度を考慮したシミュレーションが可能となった．

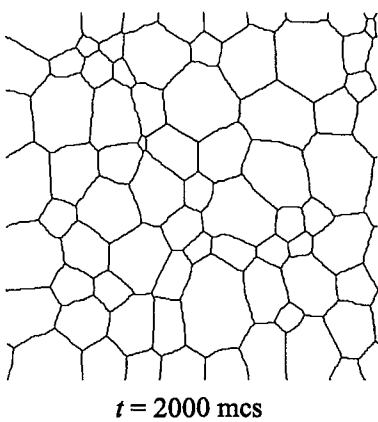


図1 単相組織の結晶粒成長シミュレーションの例

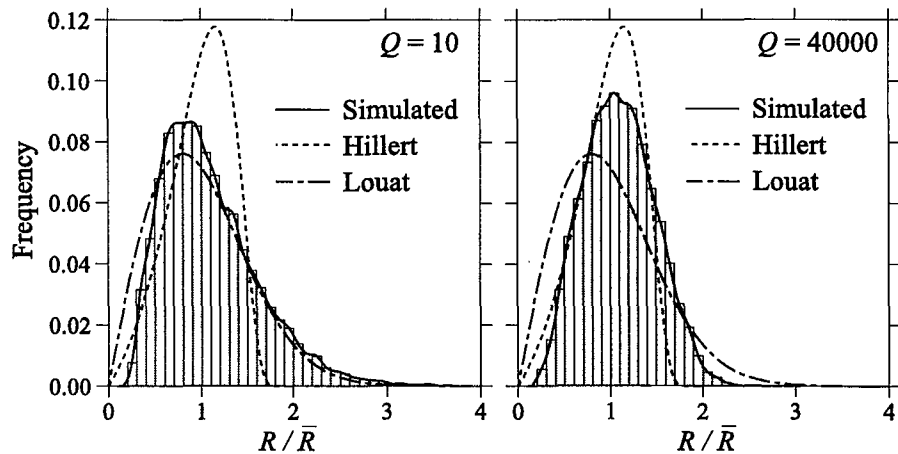


図2 単相組織における結晶粒成長の粒径分布の $Q$ 依存性

### 第3章 粒子分散組織における結晶粒成長

単相組織の Potts モデルに第2相粒子を表す負の方位番号を加え，粒界移動を妨げる分散粒子のピン止め力 $p$ を新たに導入して，粒子分散組織における結晶粒成長をシミュレーションにより解析した．シミュレーション組織の一例を図3に示す．

母相および分散粒子の平均粒径 $\bar{R}$ ， $\bar{r}$ と分散相の体積分率 $f$ の関係は，1948年に著された Zener の式，

$$\bar{R} = \frac{4}{3} \cdot \frac{\bar{r}}{f}$$

を出発点とし，以降，現在に至るまで様々な修正式が提示されてきた．Zener による解析では，(a) Gibbs-Thomson の駆動力  $\Delta G_g = 2\sigma/\bar{R}$ ，(b) ランダムに分散した粒子が粒界上に存在する割合  $\Phi = 3\bar{r}/\bar{R}$ ，および，(c) 最大のピン止め力  $F_{max} = \pi\bar{r}\sigma$  が仮定されているが，それぞれ，現実を忠実に反

映しているとは考え難い。しかし、実験や机上の理論によって、全てをまとめて修正するには限界があるため、シミュレーションを利用して、個々の仮定を詳細に再検討した。

(a) 駆動力は、半径  $R$  の球体について導出された Gibbs-Thomson の式を平均粒径  $\bar{R}$  の多結晶の駆動力としてそのまま採用する仮定に矛盾があるため、円状結晶粒の収縮速度と多結晶の成長速度を比較して、駆動力の比を  $1/6$  と見積もった。

(b) ランダムな分散状態では結晶粒界を挟んだ幅  $2\bar{r}$  の空間に含まれる粒子が粒界をピン止めするが、実際に観察される粒界の湾曲を考慮すれば、この仮定ではピン止め粒子の割合が過小評価されている。そこで図 4 に示したように、平均粒子間距離  $\lambda$  を用いて、幅  $\lambda/2$  までの粒界の柔軟性を仮定すると、ピン止め粒子数の計算値がシミュレーションの結果にほぼ一致する。

(c) Zener の解析では、粒界上の全ての粒子が最大のピン止め力  $F_{max} = \pi\bar{r}\sigma$  を粒界に及ぼすものと仮定しているが、実際には、個々の粒子によるピン止め力には個体差があるため、補正係数  $\kappa$  を用いて有効ピン止め力  $F_{eff} = \kappa \cdot F_{max}$  を導入する。シミュレーションの結果から、 $\kappa$  値はピン止め力  $p$ 、実際の組織においては粒子と粒界の濡れ性などにより変化するため、計算結果および実験結果に基づき評価した。

2次元のシミュレーションの結果から、粒子分散組織における粒径の相関式として次式を導出した。

$$\bar{R} = \frac{\pi}{12\kappa} \cdot \frac{\bar{r}}{f^{1/2}} = \frac{1.42 \cdot \pi}{p^{1/2}} \cdot \frac{\bar{r}}{f^{1/2}}$$

さらに、2次元の解析を実際の3次元組織に拡張した結果、次式を導出した。

$$\bar{R} = \frac{4}{3} \cdot \frac{\bar{r}}{f^{2/3}}$$

この関係式がオーステナイト中にセメンタイト粒子が分散した Fe-C-Mn 合金における実験データと良く一致することを示した。

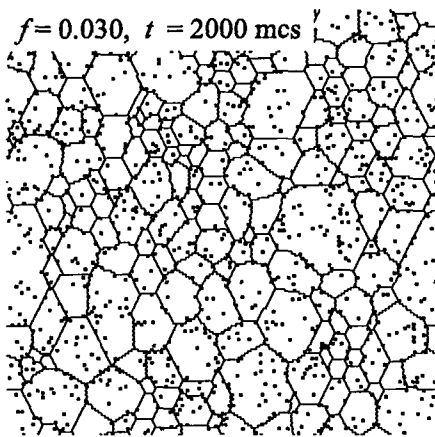


図3 粒子分散組織の結晶粒成長シミュレーションの一例

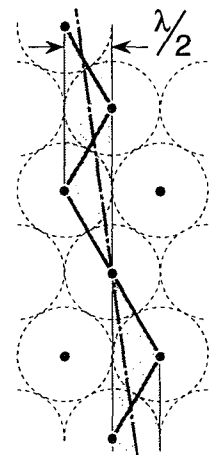
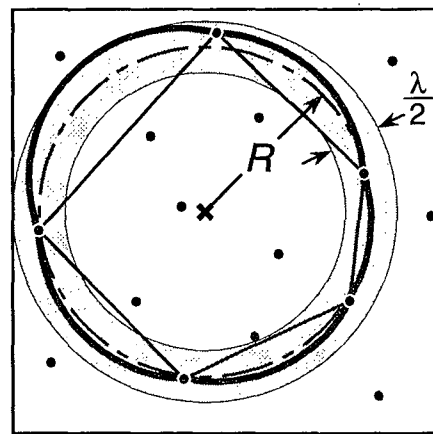


図4 粒界上に存在するピン止め粒子数のモデル

## 第4章 2相混合組織における結晶粒成長

複合材料の一種である2相混合組織は、体積分率が10%以上の第2相を含む組織に分類され、粒子分散組織を凌ぐ結晶粒微細化能を有し、その上、高温での組織の安定性も高いため、様々な合金系の組織制御に利用されている。しかし、粒界エネルギーに依存して組織形態が複雑に変化するため、結晶粒成

長のメカニズムには不明な点が多い。本章では、シミュレーションを利用して、2相混合組織における結晶粒成長を解析した。

主相 ( $\alpha$ ) を正の整数, 副相 ( $\beta$ ) を負の整数で表し,  $\alpha/\alpha$ ,  $\beta/\beta$ ,  $\alpha/\beta$  各界面のエネルギー  $\sigma_{\alpha\alpha}$ ,  $\sigma_{\beta\beta}$ ,  $\sigma_{\alpha\beta}$  と副相分率  $f_\beta$  の条件を変えてシミュレーションを行った。図5は第2相の面積分率が40%のときの界面エネルギーと組織形態をシミュレートした結果の例である。界面エネルギーの値により組織形態が大きく変化するが、全ての条件で、主相と副相の結晶粒が3乗則,  $\bar{R}_\alpha^3 - \bar{R}_{\alpha 0}^3 = k_\alpha \cdot t$ ,  $\bar{R}_\beta^3 - \bar{R}_{\beta 0}^3 = k_\beta \cdot t$  に従い成長することが明らかになった。

2相混合組織における結晶粒径の相関式は、これまで、粒子分散組織についての Zener の式が適用されてきた。しかし、2相混合組織では粒子分散組織のような微細粒子による粒界のピン止め条件は成り立たないため、界面エネルギーに立脚した組織形態の安定性の観点から2相混合組織における結晶粒径の相関を解析した。界面エネルギーの値により様変わりする組織形態の,  $\alpha/\alpha$ ,  $\beta/\beta$ ,  $\alpha/\beta$  各界面の表面積  $S_{\alpha\alpha}$ ,  $S_{\beta\beta}$ ,  $S_{\alpha\beta}$  をシミュレーションにより評価して、界面の総エネルギーを次式で表す。

$$E_{\text{interface}} = S_{\alpha\alpha} \cdot \sigma_{\alpha\alpha} + S_{\beta\beta} \cdot \sigma_{\beta\beta} + S_{\alpha\beta} \cdot \sigma_{\alpha\beta}$$

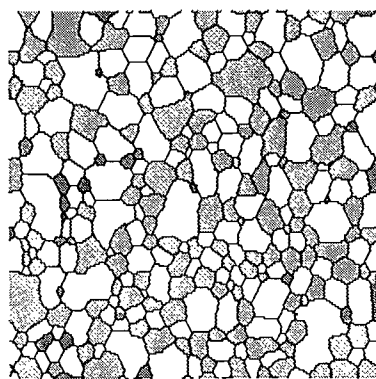
2相混合組織の粒径の代表値  $R = \bar{R}_\alpha + \bar{R}_\beta$  が一定となる付帯条件下で Lagrange の未定係数法により、エネルギー最低の条件式を解き、2相混合組織における結晶粒径の相関式を導出した。

$$\frac{\bar{R}_\alpha}{\bar{R}_\beta} = \frac{[f_\alpha^2 \cdot (1 - \sigma_{\alpha\alpha} / 2\sigma_{\alpha\beta})(\sigma_{\alpha\alpha} - \sigma_{\alpha\beta}) + f_\alpha \sigma_{\alpha\beta}]^{1/2}}{[f_\beta^2 \cdot (1 - \sigma_{\beta\beta} / 2\sigma_{\alpha\beta})(\sigma_{\beta\beta} - \sigma_{\alpha\beta}) + f_\beta \sigma_{\alpha\beta}]^{1/2}}$$

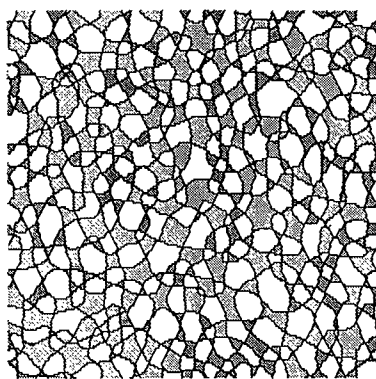
この相関式は、図6に示すようにシミュレーションの結果を良く説明するとともに、2相ステンレス鋼や低合金2相鋼の粒成長の実験データとも良く一致した。

なお、界面エネルギー  $\sigma_{\alpha\alpha}$ ,  $\sigma_{\beta\beta}$ ,  $\sigma_{\alpha\beta}$  が等しい場合には、上式は次のように整理できる。

$$\frac{\bar{R}_\alpha}{\bar{R}_\beta} = \frac{f_\alpha^{1/2}}{f_\beta^{1/2}}$$



$\sigma_{\alpha\alpha} : \sigma_{\beta\beta} : \sigma_{\alpha\beta} = 1 : 1 : 1$



$\sigma_{\alpha\alpha} : \sigma_{\beta\beta} : \sigma_{\alpha\beta} = 2 : 2 : 1$

図5 2相混合組織の結晶粒成長における界面エネルギーと組織形態

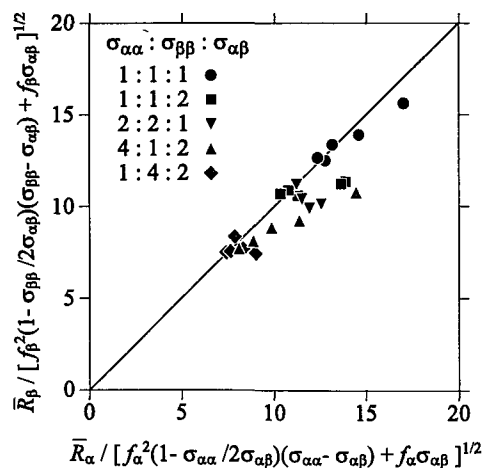


図6 主相と副相の粒径相関式

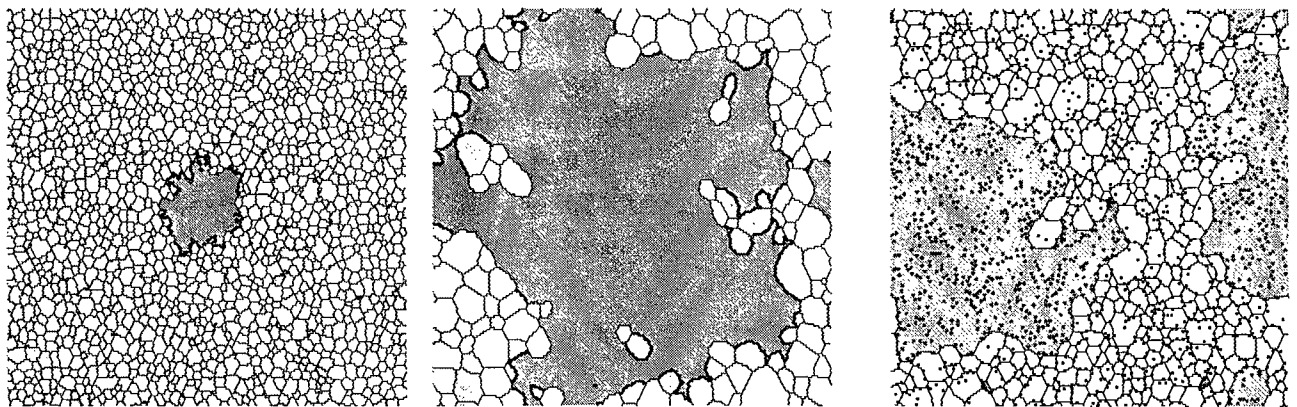
## 第5章 異常粒成長

異常粒成長は、例えば、1方向性珪素鋼板における(110)[001]方位、すなわちGoss方位の集積に利用される反面、肌焼鋼の浸炭過程で発生する歪の原因になるため忌避される場合もあり、その生起の制御が材料設計の重要課題である。しかし、異常粒成長の発生メカニズムが未だ明らかになっていないため、経験の蓄積により組織制御が行われている。本章では、(a)優先核生成、および(b)優先成長の2つの理論を考慮して、(a)異常粒核の均一・過剰配置モデル、(b)粗大粒、表面核生成の不均一モデルの2種の条件でシミュレーションを行ったが、いずれの条件でも特定粒の異常な成長は再現できず、既存の理論の限界を示した。

近年、EBSPなどの組織解析法が急速に発展し、異常粒成長に関する詳細な解析が報告されている。その結果、異常粒と周辺の正常粒との特殊な結晶方位関係が異常粒成長の生起に影響することが確認された。さらに、分散粒子の役割の重要性も以前より指摘されている。そこで、(a)異常粒/集合組織界面の不均等なエネルギーと移動度、および、(b)異常粒/正常粒界面に作用する不均等なピン止め力の2つの条件を設定して異常粒成長発生メカニズムを考察した。

多結晶組織を異常粒(A)、集合組織(T)、および正常粒(N)の3種に分類して、A/T間の粒界エネルギーと粒界移動度を他の粒界とは異なる条件に設定してシミュレーションを行った。図7(a)、(b)にその結果を示す。異常粒成長は異常粒の粒界エネルギーが他の粒界より小さい場合、あるいは、移動度が大きい場合に生じることが明らかになった。

分散組織が析出の過程で異方性を有し、その後の加工・再結晶を通じて異方性が継承された場合、その分散粒子と整合な方位を持つ結晶粒の粒界には不均一なピン止め力が作用するものと考えられる。分散粒子による不均一なピン止め力を仮定した場合、図7(c)のように、粒子と特殊な方位関係を持つ結晶粒が異常粒として成長することが明らかになった。



(a)  $t = 10 \text{ mcs}$

(b)  $t = 200 \text{ mcs}$

(c)  $f = 0.05, t = 2000 \text{ mcs}$

図7 異常粒成長

## 第6章 結 言

本論文の総括であり、第2章から第5章の内容を要約して示した。

## 審査結果の要旨

多結晶組織の結晶粒径を制御することにより、構造材料のみならず機能材料の特性が向上するため、結晶粒成長のメカニズムに関する研究は古くから重要な研究対象である。近年、コンピュータおよびシミュレーション技術の発展に伴い、粒界の移動の素過程とそれに影響を及ぼす様々な因子をモデル化して、多結晶体の結晶粒成長を解析する試みが実現されている。本論文は、単相組織、粒子分散組織および2相混合組織の多結晶材料における結晶粒成長のシミュレーションを行い、その結果から得られる知見に基づき、多結晶組織の安定性について考察したものであり、全編6章からなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、単相組織における結晶粒成長について、シミュレーションに用いる種々の条件を決定するとともに、定常状態における2乗則成長、結晶方位数の大小の違いに起因する結晶粒成長様式の変化と粒径分布を詳細に検討している。その結果、結晶方位数の大小の違いが Hillert 型および Louat 型の粒径分布の相違に対応することを明らかにした。

第3章では、結晶粒界の移動を抑制する微細粒子によるピン止め効果をモデルに取り込んで、粒子分散組織における結晶粒成長のシミュレーションを行っている。Zener により結晶粒径と分散粒子径の相関式が導かれて以来、多くの修正式が提示されてきたが、実験結果との不一致も見られる。本論文では、シミュレーションと実験データに基づき、結晶粒成長の駆動力、粒子のピン止め力およびピン止め粒子数を再検討して、新たな粒径の相関式を見出している。

第4章では、第2相の体積分率が10%を超える2相混合組織における結晶粒成長のシミュレーションを行い、界面エネルギーの違いによる組織形態の変化、および、結晶粒径の相関式を導出している。これまで、2相混合組織における粒径の相関は、粒子分散組織における Zener の式がしばしば適用されてきたが、両組織の組織形態の違いに起因する矛盾を指摘し、界面エネルギーに立脚した組織形態の安定性を解析して新たな粒径の相関式を導出しており、組織制御に関する重要な成果を得ている。

第5章では、前章まで述べた結晶粒成長現象の特殊な事象として現れる異常粒成長の発生源を検討している。従来、異常粒成長の原因と考えられてきた異常粒の優先核生成、粗大粒の優先成長、粒子の不均質な分散等を否定し、異常粒と正常粒間の粒界性格に基づく粒界エネルギーと移動度の違い、および、配向した分散粒子が異常粒成長の原因であることをシミュレーションにより明らかにしている。

第6章は総括である。

以上、要するに、本論文はシミュレーションにより広範な多結晶組織における結晶粒成長と組織の安定性を解析したものであり、材料物性学および組織制御学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。